

## Hit List

[First Hit](#)[Clear](#)[Generate Collection](#)[Print](#)[Fwd Refs](#)[Bkwd Refs](#)[Generate OACS](#)

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 08252524 A

L6: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 1, 1996

PUB-NO: JP408252524A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08252524 A

TITLE: ORGANIC COMPOSITE COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CONTACT RUSTING RESISTANCE AND CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING PROPERTY

PUBN-DATE: October 1, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YOSHIMI, NAOTO

KUBOTA, TAKAHIRO

YAMASHITA, MASAOKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NKK CORP

APPL-NO: JP07084737

APPL-DATE: March 16, 1995

INT-CL (IPC): B05D 7/14; B32B 15/08; C23C 22/24; C23C 28/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve contact rusting resistance and cationic electrodeposition coating property by specifying the composition, coating weight and film thickness of a coating film in a steel sheet made by forming a chromate coating film on the surface of a galvanized steel sheet and then a resin coating film composed of a urethane modified epoxy resin, containing a rust preventive pigment, and a polyfunctional polyisocyanate.

CONSTITUTION: The urethane modified epoxy resin A having the epoxy equivalent of 1000-5000 is obtained by allowing a bisphenol and an isocyanate compound to react with a mixture of an epichlorohydrin-bisphenol A type epoxy resin and a polyalkylene glycol diglycidyl ether in the weight ratio of 100/300 to 100/10. A polyfunctional polyisocyanate compound B (containing  $\geq 3$  isocyanate groups) in an amount of 5-80 pts.wt. (hereafter the same) and the rust preventive additive C in the weight ratio (A+B)/C of 90/10 to 40/60 are added to 100 base body resin A, to which an alkanol amine is added, and the resultant resin composition is applied on the galvanized steel sheet, on which the chromate coating film has been formed in 5-200mg/m<sup>2</sup> coating weight expressed in terms of metal chromium, to form the coating film of 0.2-3.0 $\mu$ m dry film thickness.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Abstract	Claims	Keywords	Drawings
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	----------	--------	----------	----------

☐ 2. Document ID: JP 08252524 A, JP 3259581 B2

L6: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 1, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-492681

DERWENT-WEEK: 200216

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic composite coated steel plate with good corrosion resistance - comprises forming a chromate film then covering with a 3-part resin cpd.

PATENT-ASSIGNEE: NKK CORP (NIKN)

PRIORITY-DATA: 1995JP-0084737 (March 16, 1995)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 08252524 A</u>	October 1, 1996		020	B05D007/14
<u>JP 3259581 B2</u>	February 25, 2002		021	B05D007/14

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08252524A	March 16, 1995	1995JP-0084737	
JP 3259581B2	March 16, 1995	1995JP-0084737	
JP 3259581B2		JP 8252524	Previous Publ.

INT-CL (IPC): B05D 7/14; B32B 15/08; C23C 22/24; C23C 22/30; C23C 28/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08252524A

## BASIC-ABSTRACT:

An organic composite coated steel plate with a good corrosion resistance and a cation electrodeposition ion coating are characterised in that a chromate film is formed on the surface of a Zn plated steel plate (5-200 mg per cm<sup>2</sup>). On the chromate film an organic solvent type paint compsn. contg. 100 pts. wt. (based on solid) of resin (A) obtd. by adding alkanol amine to epoxy gp. in urethane modified epoxy resin with epoxy equiv. of 1000-5000 obtd. by reacting bisphenol A with mixt. obtd. by mixing epichlorohydrin bisphenol A type epoxy resin and polyalkylene glycol diglycidyl ether in a weight ratio of 1/3-10 and then reacting with isocyanate cpd., 5-80 pts. wt. of multifunctional polyisocyanate cpd. (B) having 3 isocyanate gps. in one molecule as the hardener, and anticorrosive additive (C) in such an amt. that the weight ratio of (A)+(B) to (C) is 9 to 2/3 based on solids, is coated and baked to form a resin film with thickness of 0.2-3.0um.

USE - Treated plate for a motorcar.

ADVANTAGE - The organic composite coated steel plate has a good corrosion

resistance, a good electrodeposition coating properties, a strong adhering power to paint and good welding properties.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08252524A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

DERWENT-CLASS: A21 A25 A82 M13 M14 P42 P73

CPI-CODES: A05-A01D; A08-D04A; A10-E18; A10-E24; A11-B05D; A11-C02C; A12-B04B; M13-H05; M14-D03;

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Abstract	Claims	FWOC	Draw. De
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	----------	--------	------	----------

Clear	Generate Collection	Print	Fwd Refs	Bkwd Refs	Generate OACS
-------	---------------------	-------	----------	-----------	---------------

Terms	Documents
08252524	2

Display Format:

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-252524

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/14			B 0 5 D 7/14	A
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	G
C 2 3 C 22/24			C 2 3 C 22/24	
28/00			28/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平7-84737

(22) 出願日 平成7年(1995)3月16日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 吉見 直人

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 窪田 隆広

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 苦米地 正敏

(54) 【発明の名称】 耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板

## (57) 【要約】

【目的】 有機複合被覆鋼板の耐もらい錆性及び電着塗装性を改善すること

【構成】 Zn系めっき鋼板の表面にクロメート皮膜を形成し、該クロメート皮膜の上層に、エピクロロヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとを重量比で100/300~100/10の割合で混合した混合物にビスフェノールAを反応させ、さらにイソシアネート化合物を反応させて得られたエポキシ当量が1000~5000のウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ基にアルカノールアミンを付加した基体樹脂[A]100重量部(固形分)に対して、硬化剤として1分子中に少なくとも3個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物[B]を5~80重量部(固形分)含有し、防錆添加剤[C]を([A]+[B])/[C]の固形分の重量比で90/10~40/60の割合で含有する樹脂組成物を付着させて乾燥膜厚が0.2~3.0μmの樹脂皮膜を形成した

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量が5～200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を形成し、該クロメート皮膜の上層に、エピクロヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとを重量比（エピクロヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂/ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル）で100/300～100/10の割合で混合した混合物にビスフェノールAを反応させ、さらにイソシアネート化合物を反応させて得られたエポキシ当量が1000～5000のウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ基にアルカノールアミンを付加した基体樹脂[A]100重量部（固形分）に対して、硬化剤として1分子中に少なくとも3個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物[B]を5～80重量部（固形分）含有し、防錆添加剤[C]を（[A] + [B]）/[C]の固形分の重量比で90/10～40/60の割合で含有する樹脂組成物を付着させて乾燥膜厚が0.2～3.0μmの樹脂皮膜を形成したことを特徴とする、耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

【請求項2】 有機皮膜を構成する防錆添加剤[C]が、シリカまたは/および難溶性クロム酸塩である請求項1に記載の耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

【請求項3】 有機皮膜を構成する防錆添加剤[C]が、下記重量比からなるシリカおよび難溶性クロム酸塩である請求項1に記載の耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

シリカ/難溶性クロム酸塩=35/5～1/39

【請求項4】 多官能ポリイソシアネート化合物[B]が、1分子中に少なくとも4個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物である請求項1、2または3に記載の耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

【請求項5】 多官能ポリイソシアネート化合物[B]が、1分子中に少なくとも6個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物である請求項1、2または3に記載の耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

【請求項6】 多官能ポリイソシアネート化合物[B]が、1分子中に少なくとも6個のイソシアネート基を有するヘキサメチレンジイソシアネートの多官能体である請求項1、2または3に記載の耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車車体に好適な耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、北米や北欧などの寒冷地では、冬期に散布される道路凍結防止の塩類による自動車車体の腐食が大きな社会問題となっている。このため、自動車車体の防錆対策の一つとして、従来の冷延鋼板に代わって耐食性に優れた表面処理鋼板を使用する傾向が強くなりつつある。このような表面処理鋼板として、例えば特開平2-185436号等ではZn系めっき鋼板の表面にクロメート皮膜を有し、その上層に1μm程度の膜厚の有機樹脂皮膜を有する耐食性に優れた有機複合被覆鋼板が提案されている。この特開平2-185436号に示される有機複合被覆鋼板の有機皮膜は次のような特徴を有している。

【0003】(1) 耐食性に優れたエピクロヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂をベースとし、(2) 電着塗装性の向上を目的としてビスフェノールAの骨格中に親水性骨格であるアルキレングリコールを反応させ、(3) 耐アルカリ性向上を目的として、ジイソシアネートによる高分子化（ウレタン変性）を図り、(4) シリカとの相互作用を期待してアルカノールアミンを付与する。この有機複合被覆鋼板の樹脂皮膜は、高分子化の手段としてエポキシ樹脂を予めウレタン変性させているため、焼付硬化のための硬化剤は必須成分とされており、必要に応じて公知の硬化剤（アミノ系樹脂、一般のブロックイソシアネート等）を使用できることが記載されているに過ぎない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、最近、腐食環境下に鉄錆が共存する環境下での耐食性（以下、耐もらい錆性という）が問題とされはじめている（CAMP-ISIJ vol.15(1992), p.1693）。すなわち、有機複合被覆鋼板をこのような環境下で使用すると鉄錆が有機皮膜の表面に付着し、有機複合被覆鋼板本来の優れた耐食性を低下させるという問題が指摘されている。しかし、上述した特開平2-185436号の有機複合被覆鋼板は、この耐もらい錆性については必ずしも十分な性能を発揮できないことが判った。これは同被覆鋼板の有機皮膜は硬化剤が必須成分として添加されておらず、また、添加したとしても公知の硬化剤では十分な架橋密度が得られていないためであると考えられる。

【0005】なお、公知文献である「GALVATECH'92, p.372」では、有機樹脂中の硬化剤の添加量を減少させて架橋密度を低下させた場合、有機複合被覆鋼板の耐もらい錆性が低下することが記載されているが、耐もらい錆性を向上させるための具体的な手段については何も示していない。本発明はこのような現状に鑑み、耐食性（耐穴あき性）、塗料密着性等の特性とともに、耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性にも優れた有機複合被覆鋼板を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の有機複合被覆鋼板は、上記の目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、耐もらい錆性向上のためには、

① 硬化剤であるポリイソシアネート化合物の多官能化による有機皮膜の高架橋密度化

② 防錆添加剤として、シリカと難溶性クロム酸塩の併用

という2つの条件が極めて有効であることを見出し、なされたものである。すなわち、本発明の有機複合被覆鋼板は、以下のような構成を有する。

【0007】(1) Zn系めっき鋼板の表面に金属クロム換算で付着量が $5\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ のクロメート皮膜を形成し、該クロメート皮膜の上層に、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとを重量比(エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂/ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル)で $100/300\sim 100/10$ の割合で混合した混合物にビスフェノールAを反応させ、さらにイソシアネート化合物を反応させて得られたエポキシ当量が $1000\sim 5000$ のウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ基にアルカノールアミンを付加した基体樹脂[A]100重量部(固形分)に対して、硬化剤として1分子中に少なくとも3個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物[B]を $5\sim 80$ 重量部(固形分)含有し、防錆添加剤[C]を $([A]+[B])/[C]$ の固形分の重量比で $90/10\sim 40/60$ の割合で含有する樹脂組成物を付着させて乾燥膜厚が $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ の樹脂皮膜を形成したことを特徴とする、耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

【0008】(2) 上記(1)の有機複合被覆鋼板において、有機皮膜を構成する防錆添加剤[C]が、シリカまたは/および難溶性クロム酸塩である耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

(3) 上記(1)の有機複合被覆鋼板において、有機皮膜を構成する防錆添加剤[C]が、下記重量比からなるシリカおよび難溶性クロム酸塩である耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

シリカ/難溶性クロム酸塩 $=35/5\sim 1/39$

【0009】(4) 上記(1)、(2)または(3)の有機複合被覆鋼板において、多官能ポリイソシアネート化合物[B]が、1分子中に少なくとも4個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物である、耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

(5) 上記(1)、(2)または(3)の有機複合被覆鋼板において、多官能ポリイソシアネート化合物[B]が、1分子中に少なくとも6個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物である、耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

(6) 上記(1)、(2)または(3)の有機複合被覆鋼板において、多官能ポリイソシアネート化合物[B]が、1分子中に少なくとも6個のイソシアネート基を有するヘキサメチレンジイソシアネートの多官能体である、耐もらい錆性及びカチオン電着塗装性に優れた有機複合被覆鋼板。

【0010】

【作用】亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されたクロメート皮膜の上層に第2層として形成された樹脂皮膜は、クロメート皮膜中の6価のクロム酸イオンの腐食環境中への過剰な溶出を抑制して防食効果を持続させる効果を有するが、本発明では特に、特定の基体樹脂に対して、硬化剤として1分子中に少なくとも3個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物を反応させて形成された高架橋密度の樹脂皮膜と、樹脂皮膜中に特定の比率で添加された防錆添加剤の作用(特に、シリカと難溶性クロム酸塩を複合添加した場合の相乗作用)によって、従来の有機複合被覆鋼板と比較して耐もらい錆性を著しく向上させたものである。以下、本発明の詳細と限定理由を説明する。

【0011】ベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板、Zn-Cr合金めっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、さらにはこれらに金属酸化物、難溶性クロム酸塩、ポリマー等を分散めっきした亜鉛系複合めっき鋼板等を挙げることができる。また、上記のようなめっきのうち同種または異種のを2層以上めっきした複層めっき鋼板であってもよい。めっき方法としては、電解法、溶融法、気相法のうち実施可能ないずれの方法を採用することもできるが、下地の冷延鋼板の選択性からは、電解法が有利である。

【0012】上記の亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されるクロメート皮膜は、6価クロムのクロム酸イオンによる自己修復作用により亜鉛系めっき鋼板の腐食を抑制する。このクロメート皮膜は付着量が、金属クロム換算で $5\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では十分な耐食性を期待することができず、一方、 $200\text{mg}/\text{m}^2$ を超えると溶接性が劣化する。このためクロメート皮膜の付着量は金属クロム換算で $5\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ とする。また、さらに高度な耐食性、溶接性を満足させるためには、金属クロム換算で $20\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲とすることが好ましい。このクロメート皮膜を形成するためのクロメート処理としては、反応型、電解型、塗布型のいずれの方法も適用可能である。耐食性の観点からは、クロメート皮膜中に6価クロムのクロム酸イオンを多く含有する塗布型が好ましい。

【0013】塗布型クロメート処理は、部分的に還元さ

れたクロム酸水溶液を主成分とし、これに下記①～⑨の成分の中から必要に応じて1種以上を添加した処理液を、亜鉛系めっき鋼板に塗布し、水洗することなく乾燥させる。

①水溶性または水分散性のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の有機樹脂

②シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の酸化物のコロイド類および/または粉末

③モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸等の酸および/またはその塩類

④りん酸、ポリりん酸等のりん酸類

⑤ジルコニウムフッ化物、ケイフッ化物、チタンフッ化物等のフッ化物

⑥亜鉛イオン等の金属イオン

⑦りん化鉄、アンチモンドープ型酸化錫等の導電性微粉末

⑧フッ化水素

⑨シランカップリング剤

塗布型クロメート処理は、通常、ロールコーター法により処理液を塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗布した後、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。

【0014】クロメート皮膜の上層には、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとを重量比（エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂/ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル）で100/300～100/10の割合で混合した混合物にビスフェノールAを反応させ、さらにイソシアネート化合物を反応させて得られたエポキシ当量が1000～5000のウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ基にアルカノールアミンを付加した基体樹脂[A]100重量部（固形分）に対して、硬化剤として1分子中に少なくとも3個のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物[B]を5～80重量部（固形分）を含有し、さらに防錆添加剤[C]を（[A]+[B]）/[C]の固形分の重量比で90/10～40/60の割合で含有する樹脂組成物を付着させた樹脂皮膜が形成される。

【0015】樹脂皮膜に用いられるエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂とは、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンを縮合反応させた縮合物である。エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂以外に、脂肪族エポキシ樹脂または脂環族エポキシ樹脂構造のみからなるものもあるが、本発明では優れた耐食性を得るため、上記縮合物のエポキシ樹脂を用いる。エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例（市販品）としては、例えば、エピコート828、1001、1004、1007、1009等（いずれもシェル化学社製）をが

挙げられ、これらを単独或いは混合して用いることができる。

【0016】エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの混合物にビスフェノールAを反応させるに当たり、混合物中のエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂/ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの重量比が100/300未満では樹脂に親水性が付与され、電着塗装後の塗膜外観は良好になるものの、塗装密着性を向上させるエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂の配合率が相対的に低くなるために、電着塗膜と樹脂皮膜との密着性が低下する。一方、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂/ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの重量比が100/10を超えると、親水性のポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの配合率が相対的に低くなるために親水性が不足し、電着塗装後の塗膜外観が悪くなる。

【0017】ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル等を用いることができる。エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルの混合物にビスフェノールAを反応させることにより、電着塗装性に優れた皮膜を得ることができる。

【0018】このようにして得られた樹脂組成物をイソシアネート化合物と反応させることにより、エポキシ当量が1000～5000であるウレタン変性エポキシ樹脂を得る。ウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ当量が1000未満では、得られる樹脂の分子量が小さいため十分な耐アルカリ性が得られず、電着塗装時に皮膜の溶出や膨潤化、軟化が起こる。一方、エポキシ当量が5000を超えると、エポキシ基の濃度が低すぎるため付加するアルカノールアミンの量が少なく、十分な耐もらい錆性が得られない。

【0019】使用されるイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族または芳香族化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。例えば、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートまたはp-キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの単独または混合物、或いは、多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール

ル、ソルビトール、ジペンタエリストール等の多価アルコール類)との反応生成物で、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物が挙げられる。

【0020】また特に、耐もらい錆性の観点からは、後述する硬化剤と同様に1分子中に少なくとも3個(望ましくは4個以上、さらに望ましくは6個以上)のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物を用いることが好ましい。これら多官能ポリイソシアネート化合物の具体例は硬化剤の説明で述べる。なお、ウレタン変性に用いる多官能ポリイソシアネート化合物と硬化剤に用いる多官能ポリイソシアネート化合物は、同一化合物であっても或いは異なる化合物であってもよい。

【0021】このようにして得られたエポキシ当量が1000~5000のウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ基にさらにアルカノールアミンを付加し、基体樹脂[A]を得る。ウレタン変性エポキシ樹脂のエポキシ基に付加するアルカノールアミンの付加量は、エポキシ基1モルに対し0.5~1.0モルとすることが好ましい。アルカノールアミンをエポキシ基1モルに対し0.5モル以上付加することにより、シリカとの十分な補強効果が得られるため、電着時に界面で発生するアルカリによる皮膜膨潤に対する抑制効果が向上し、塗膜密着性の劣化防止効果が向上する。一方、アルカノールアミンの付加量がエポキシ基1モルに対し1.0モルを超えると、その超えた分のアルカノールアミンはエポキシ基に付加しないため不経済であるばかりでなく、未反応分として皮膜中に残存するため耐食性や2次密着性を低下させる。

【0022】使用されるアルカノールアミンとしては、エチルエタノールアミン、エタノールアミン等のモノアルカノールアミンおよびジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジブタノールアミン等のジアルカノールアミンが挙げられるが、この中でも特にジアルカノールアミンが好ましい。この理由は、ジアルカノールアミンは、他のアルカノールアミンに較べて基体樹脂に1級水酸基をより多く導入することが可能であり、その結果1級水酸基とシリカとの相互作用による補強効果が大きく、低温焼付性をより高めるためである。

【0023】このようにして得られた基体樹脂[A]は、そのままでも皮膜形成用の樹脂組成物として十分な耐食性、塗料密着性等の特性を備えているが、耐もらい錆性については満足する性能を得ることができない。そこで、本発明ではウレタン変性エポキシ樹脂にアルカノールアミンを付加した基体樹脂[A]に、さらに硬化剤として特定の多官能ポリイソシアネート化合物[B]を添加し、基体樹脂中の水酸基とポリイソシアネート中のイソシアネート基との間でウレタン化反応を生じさせる。

【0024】本発明の樹脂皮膜の硬化剤に用いられるポリイソシアネート化合物は、耐もらい錆性向上の目的か

ら、1分子中に3個以上のイソシアネート基(これらのイソシアネート基はブロックしてあってもよい)を有する多官能イソシアネートとする。すなわち、1分子中に1個のイソシアネート基を有するモノイソシアネート化合物或いは1分子中に2個のイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物では、樹脂皮膜に十分な耐もらい錆性を付与することができない。これに対して本発明では、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物、より好ましくは4個以上、さらに好ましくは6個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物が、モノイソシアネート化合物やジイソシアネート化合物よりも格段に優れた耐もらい錆性を付与できることを見出したものである。

【0025】また、1分子中に6個以上のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物の中でも、特にヘキサメチレンジイソシアネートの多官能体が耐もらい錆性に最も有効である。なお、本発明で用いる多官能ポリイソシアネート化合物は、1分子中のイソシアネート基の数が異なる同属化合物の混合物であってもよい。また、上記多官能ポリイソシアネート化合物を2種類以上併用してもよい。

【0026】このような1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する多官能ポリイソシアネート化合物としては、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物、少なくとも1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を多価アルコールと反応させた化合物、若しくはそれらのビューレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物等の化合物がある。例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物; エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量になる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物; ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等のビューレットタイプ付加物またはイソシアヌル環タイプ付加物等を挙げることができる。

【0027】上記ポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物において、該ポリイソシアネート化合物としては、上記3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物並びにヘキサメチレン



ジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-(又は-2, 6-)ジイソシアネート、1, 3-(又は1, 4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；及びキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、m-(又はp-)フェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン等の芳香族ジイソシアネート化合物等を挙げることができる。

【0028】皮膜形成物を安定に保存するためには、硬化剤のイソシアネートを保護する必要がある。この方法としては、加熱硬化時に保護基(ブロック剤)が脱離し、イソシアネート基が再生する保護方法が採用できる。この保護剤(ブロック剤)としては、例えば、

- (1) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコール等の脂肪族モノアルコール類
- (2) エチレングリコールおよび/またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例えばメチル、エチル、プロピル(n-, iso)、ブチル(n-, iso, sec)等のモノエーテル
- (3) フェノール、クレゾール等の芳香族アルコール
- (4) アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム等のオキシム

等があり、これらの1種または2種以上と前記イソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたイソシアネート化合物を得る。

【0029】このような硬化剤としての多官能ポリイソシアネート化合物[B]は、基体樹脂[A]100重量部(固形分)に対して5~80重量部(固形分)、好ましくは10~50重量部の割合で配合する。硬化剤の配合量が5重量部未満では形成された皮膜の架橋密度が不十分となり、耐もらい錆性の向上効果が小さい。一方、80重量部を超えて配合すると、未反応の残留イソシアネートが吸水し、耐もらい錆性に効果がないばかりではなく、逆に耐食性(耐穴あき性)、密着性を損なう。

【0030】さらに、架橋剤として、メラミン、尿素およびベンゾグアナミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1~5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂を、上記イソシアネート化合物と併用してもよい。なお、樹脂は以上のような架橋剤で十分架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第一スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマス

等を用いることができる。また、付着性など若干の物性向上を狙いとして、上記樹脂組成物に公知のアクリル、アルキッド、ポリエステル等の樹脂を添加することもできる。

【0031】本発明の皮膜形成組成物は、基体樹脂であるエポキシ樹脂の塩基を低分子酸で中和し、水分散若しくは水溶性組成物として使用することも可能であるが、板温で250℃以下の低温乾燥、特に170℃以下の極低温乾燥を必要とするようなBH鋼板用皮膜材として使用する場合には、そのような中和操作を行わず、有機溶剤に溶解せしめた組成物として使用するのがより望ましい。すなわち、水分散若しくは水溶性組成物では、水溶化のために必要とされる酸性化合物が皮膜中で塩を形成し、湿潤環境下で水分を皮膜中および皮膜下に吸収し易く、また低温乾燥条件では十分に強固な皮膜を得ることができない等の理由により、耐食性、密着性がやや劣る傾向がある。

【0032】この有機溶剤種としては、通例塗料業界で使用する有機溶媒の1種または2種以上の混合溶剤が使用できるが、その目的のためには高沸点のアルコール系溶媒は避けるのが好ましい。これには例えば、エチレングリコール若しくはジエチレングリコール、モノアルキルエーテル類、C<sub>6</sub>以上の一級水酸基を有するアルコール類が挙げられる。このような溶剤は、皮膜の硬化反応を阻害する。推奨される溶剤としては、炭化水素系、ケトン系(メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等)、エステル系、エーテル系溶剤が挙げられ、また、低分子C<sub>4</sub>以下のアルコール類、若しくは二級、三級の水酸基を有するアルコール類も好適である。

【0033】本発明では、樹脂皮膜中に防錆添加剤[C]が添加されるが、この防錆添加剤[C]としては、特にシリカと難溶性クロム酸塩が好ましい。これらシリカと難溶性クロム酸塩はいずれかを単独で添加してもよいが、両者を特定の比率で複合添加することにより優れた耐もらい錆性と耐穴あき性が実現できる。シリカは、亜鉛系めっき鋼板の腐食生成物のうち腐食の抑制に有効な塩基性塩化亜鉛の生成を促進させる効果を有するほか、腐食環境中に微量に溶解することにより、ケイ酸イオンが皮膜形成型腐食抑制剤として機能することにより、防食効果が発揮されるものと推定される。

【0034】本発明で使用されるシリカとしては、乾式シリカ(例えば、日本アエロジル(株)製のAEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL R 972、AEROSIL R 811、AEROSIL R 805等)、オルガノシリカゾル(例えば、日産化学工業(株)製のMA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST等)、沈降法湿式シリカ(例え

11

ば、徳山曹達(株)製T-32(S)、K-41、F-80等)、ゲル法湿式シリカ(例えば、富士デヴィソン化学(株)製サイロイド244、サイロイド150、サイロイド72、サイロイド65、SHIELD EX等)等を挙げることができる。また、上記のシリカを2種以上を混合して使用することができる。

【0035】これらのシリカには親水性シリカと疎水性シリカとがある。これらのうち、親水性シリカでも耐もらい錆性向上効果は期待できるが、後述するように疎水性シリカの方が耐もらい錆性を顕著に向上させる。親水性シリカは、その表面が水酸基(

【化1】



)で覆われており、親水性を示す。このシラノール基は反応性に富むため各種有機化合物と反応しやすく、シリカ表面を有機化することができる。疎水性シリカは、このような親水性シリカ表面のシラノール基に一部またはほとんどをメチル基やアルキル基等で置換反応させ、シリカ表面を疎水化させたものである。

【0036】疎水性シリカの製法は多種多様であり、その代表的なものとして、アルコール類、ケトン類、エステル類等の有機溶剤、シラン類、シラザン類、ポリシロキサン類等の反応であり、反応の方法としては、有機溶媒中における反応加圧法、触媒加熱法等がある。シリカは優れた防食効果を有しているが、特に、疎水性シリカが耐もらい錆性を向上させる効果が大い。その理由として、親水性シリカはその強い親水性のために鉄錆中の鉄イオン、或いは鉄の酸化物の浸透を招き易く、これが耐もらい錆性向上に効果が少ない理由と推定される。このため本発明においては、疎水性シリカを採用する方が好ましい。

【0037】また、有機皮膜中に添加された難溶性クロム酸塩は、腐食環境中で微量に溶解することにより、6価のクロム酸イオンを放出し、クロメート皮膜と同様の機構で亜鉛めっき鋼板の腐食を抑制するものと考えられる。本発明で使用する難溶性クロム酸塩としては、クロム酸バリウム( $\text{BaCrO}_4$ )、クロム酸ストロンチウム( $\text{SrCrO}_4$ )、クロム酸カルシウム( $\text{CaCrO}_4$ )、クロム酸亜鉛( $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ )、クロム酸亜鉛カリウム( $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、クロム酸鉛( $\text{PbCrO}_4$ )等の微粉末を使用することができる。また、上記の難溶性クロム酸塩を2種以上混合して使用することも可能である。但し、耐食性の観点からは、長期にわたってクロム酸イオンによる自己修復効果の期待できるクロム酸バリウム、クロム酸ストロンチウムを使用することが好ましい。また、自動車の塗装前処理工程において、有機皮膜中からの水溶性クロムの溶出をできるだけ少なくする

12

という観点からは、水に対する溶解度の小さいクロム酸バリウムが好ましい。

【0038】本発明では、上述した特定の基体樹脂と多官能ポリイソシアネート化合物からなる樹脂組成物中に、シリカおよび難溶性クロム酸塩を特定の比率で配合することにより、双方の防食効果の相乗効果によって、最も優れた耐もらい錆性を実現できる。すなわち、シリカおよび難溶性クロム酸塩が不揮発分の重量比で、

①(基体樹脂[A]+多官能ポリイソシアネート化合物[B])/(シリカ+難溶性クロム酸塩)=90/10~40/60

②シリカ/難溶性クロム酸塩=35/5~1/39

の割合で配合された場合に、最も優れた耐食性を得ることが可能となる。ここで、(基体樹脂[A]+多官能ポリイソシアネート化合物[B])/(シリカ+難溶性クロム酸塩)が90/10を超えると、シリカおよび難溶性クロム酸塩による防食効果が十分に発揮されないため耐もらい錆性が劣る。一方、40/60未満であると、エポキシ樹脂のバインダーとしての効果が不十分となり、塗料密着性が劣化する。また、シリカ/難溶性クロム酸塩が35/5を超えても、また、1/39未満でも相乗効果が不十分となり、耐もらい錆性がやや劣化する。

【0039】以上のように、シリカは安定な腐食生成物の生成を促進する効果によっても耐もらい錆による腐食を抑制し、一方、難溶性クロム酸塩は耐もらい錆によって形成された有機皮膜の欠陥部を6価のクロム酸イオンの効果によって補修する作用をするものであり、このような耐もらい錆による腐食の抑制機構が異なるシリカと難溶性クロム酸塩とを併用することによって、はじめて優れた耐もらい錆性を達成できたものである。

【0040】図1に、上述した特定の基体樹脂とイソホロンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物とからなる有機樹脂(表2のNo. 2)に、シリカと難溶性クロム酸塩をその比率を変えて添加した場合の、通常の未塗装耐食性(耐穴あき性試験200サイクル後の評価)および耐もらい錆性(耐もらい錆性試験7サイクル後の評価)とシリカ/難溶性クロム酸塩の重量比との関係について示す。これによれば、シリカ/難溶性クロム酸塩の重量比が35/5を超えると耐もらい錆性が劣化し、一方、1/39未満では通常の未塗装耐食性(耐穴あき性)が劣化する。したがって、シリカ/難溶性クロム酸塩の配合比は35/5~1/39が好ましく、また、特に耐もらい錆性を重視する場合には20/20~1/39の範囲とすることが、さらに最も優れた耐食性(耐もらい錆性及び耐穴あき性)を得るためには20/20~5/35の範囲とすることが好ましい。また、図2には、比較のために硬化剤として従来のジイソシアネート化合物(HMDI)を用いた場合の耐もらい錆性とシリカ/難溶性クロム酸塩の重量比との関係を示

す。図1、図2から、本発明は多官能ポリイソシアネート化合物と特定比率のシリカおよび難溶性クロム酸塩の配合による相乗効果によつてはじめて達成できたものであることが判る。

【0041】さらに、図4に、硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物を用いた場合の、未塗装耐食性（耐穴あき性試験200サイクル後の評価）および耐もらい錆性（耐もらい錆性試験15サイクル後の評価）とシリカ／難溶性クロム酸塩の重量比との関係について示す。これによれば、イソホロンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物を用いた場合と同様、シリカ／難溶性クロム酸塩の配合比は35／5～1／39が好ましく、また、特に耐もらい錆性を重視する場合には20／20～1／39の範囲とすることが、さらに最も優れた耐食性（耐もらい錆性及び耐穴あき性）を得るためには20／20～5／35の範囲とすることが好ましい。さらに、後述する実施例（例えば、No. 70とNo. 73の比較）の記載から明らかなように、ヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物とイソホロンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物とを較べた場合、シリカ／難溶性クロム酸塩の配合比を同一とした場合には、ヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物を用いた方がより優れた耐もらい錆性が得られる。

【0042】なお、本発明では、上記のシリカおよび難溶性クロム酸塩が樹脂組成物中への主な添加剤成分となるが、その他にもシランカップリング剤、着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等）、着色染料（例えば、アゾ系染料、アゾ系金属錯塩染料等）、防錆顔料（例えば、トリポリリン酸二水素アルミニウム、りんモリブデン酸アルミニウム、りん酸亜鉛等）、導電顔料（例えば、りん化鉄、アンチモンドープ型酸化銅等）、界面活性剤等から1種以上をさらに配合することも可能である。また、特に潤滑剤として以下の中から1種以上を添加することにより、加工性を向上させることができる。

①ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等）

②フッ素樹脂（四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂、フッ化エチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂等）。

③グラファイト

④二硫化モリブデン

⑤窒化ホウ素

また上記のうちフッ素樹脂とポリエチレンワックスとを併用してもよい。

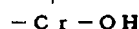
【0043】上述したような有機皮膜はクロメート皮膜

上に0.2～3.0μm、好ましくは0.5～2.0μmの膜厚で形成させる。膜厚が0.2μm未満であると、十分な耐もらい錆性が得られず、一方、3.0μmを超えると溶接性（特に連続打点性）が低下する。図3に、有機被膜の膜厚とスポット溶接性（連続打点性）との関係を調べた結果を示す。これによれば、膜厚が3.0μmを超えるとスポット溶接性が低下することが判る。

【0044】上記の塗料組成物を亜鉛系めっき鋼板に塗布する方法としては、通常、ロールコーター法により塗料組成物を塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。また、塗料組成物を塗布した後の加熱処理方法としては、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉等を用いることができる。加熱処理は、到達板温で80～250℃、好ましくは100～200℃の範囲で行うことが望ましい。さらに本発明をBH鋼板に適用する場合には、150℃以下の加熱処理が望ましい。本発明鋼板はこのような低温焼付により得られるという大きな特徴がある。

【0045】この焼付温度が80℃未満では皮膜の架橋が進まず、十分な耐食性を得ることができず、一方、250℃を超える高温焼付になると、耐食性が劣化してくる。これは250℃を超える高温焼付では、クロメート皮膜成分中に含有される水分の揮散と、水酸基（

【化2】



）どうしの脱水縮合反応の急速な進行とにより、クロメート皮膜のクラック発生によるクロメート皮膜の破壊が進行し、また、6価クロムの還元が進んで6価クロムの不動態化作用が低減すること等によるものと推定される。なお、自動車車体にはカチオン電着塗装が施されるが、クロメート皮膜+有機皮膜の湿潤電気抵抗が200kΩ/cm<sup>2</sup>を超えるとカチオン電着塗装がうまく形成されないという問題があり、このため自動車車体を主たる用途とする本発明鋼板では、クロメート皮膜+樹脂組成物皮膜の湿潤抵抗を200kΩ/cm<sup>2</sup>以下に抑えるよう両皮膜を形成させることが好ましい。

【0046】本発明は、以上述べたような皮膜構造を両面または片面に有する鋼板を含むものである。本発明鋼板の態様としては、例えば以下のようなものがある。

（1）片面…メッキ皮膜-クロメート皮膜-有機皮膜

片面…Fe面

（2）片面…メッキ皮膜-クロメート皮膜-有機皮膜

片面…メッキ皮膜

（3）両面…メッキ皮膜-クロメート皮膜-有機皮膜

なお、本発明の有機複合被覆鋼板は自動車用に限らず、家電、建材等の用途にも用いることができる。

【0047】

15

【実施例】自動車車体用の有機複合被覆鋼板として、亜鉛系めっき鋼板をアルカリ脱脂後、水洗・乾燥し、クロメート処理を施し、次いで、塗料組成物をロールコートにより塗布し、焼き付けた。得られた有機複合被覆鋼板について、耐穴あき性、耐もらい錆性、塗料密着性、溶接性および電着塗装性の各試験を行った。その結果を表5～表15に示す。なお、本実施例の製造条件は、以下の通りである。

(1) 亜鉛系めっき鋼板

厚さ0.8mm、表面粗さ(Ra)1.0 $\mu$ mの冷延鋼板に各種亜鉛系めっきを施し、処理原板として用いた。

(表1参照)

【0048】(2) クロメート処理

① 塗布型クロメート処理

下記に示す液組成のクロメート処理液をロールコートにより塗布し、水洗することなく乾燥させた。クロメート層の付着量は、ロールコートのピックアップロールとアプリケーションロールの周速比を変化させ調整した。

無水クロム酸: 20 g/l

りん酸イオン: 4 g/l

ジルコニウムフッ化物イオン: 1 g/l

亜鉛イオン: 1 g/l

6価クロム/3価クロム: 3/3 (重量比)

無水クロム酸/ジルコニウムフッ化物イオン: 20/1 (重量比)

【0049】② 電解クロメート処理

無水クロム酸30 g/l、硫酸0.2 g/l、浴温40℃の処理液を用いて、電流密度10 A/dm<sup>2</sup>で、亜鉛系めっき鋼板に陰極電解処理を行い、水洗・乾燥した。クロメート層の付着量は、陰極電解処理の通電量を制御することにより調整した。

③ 反応型クロメート処理

無水クロム酸30 g/l、りん酸10 g/l、NaF 0.5 g/l、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 4 g/l、浴温60℃の処理液を用いて、亜鉛系めっき鋼板にスプレー処理し、水洗・乾燥した。クロメート層の付着量は、処理時間を変化させ調整した。

【0050】(3) 有機樹脂

表2に、使用した有機樹脂を示す。なお、同表に示す基体樹脂および硬化剤(ポリイソシアネート)は下記に示す方法で作成した。

【0051】〔基体樹脂の製造〕

① 基体樹脂A1

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製の商品名 デナコールEX-830: エポキシ当量262) 100 gとエビクロルヒドリンビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製の商品名 エピコート1001: エポキシ当量500) 100 gとの混合物にビスフェノールA 50 gを加え、150℃で6時間反応させ、未反応のフェノール性水酸基が消滅したことを確認後、キシロール125 g、メチルエチルケトン125 gを加え、冷却して生成物Xを得た。次いで、生成物Xを80℃に加熱後、トリレンジイソシアネート20 gを1時間にわたって滴下しつつ反応させた。滴下終了後、さらに3時間にわたり80℃で保温しながら反応させ、エポキシ当量が1785のウレタン変成エポキシ樹脂を得た。反応の終点は赤外分光光度計によりイソシアネート基の吸収(

16

【数1】  
2270 cm<sup>-1</sup>) が消滅する点とした。次いで、ジエタノールアミン14.7 gを添加し80℃で2時間反応させ、基体樹脂A1を得た。

【数1】

2270 cm<sup>-1</sup>

【0052】② 基体樹脂A2

1,6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製の商品名 デナコールEX-212: エポキシ当量150) 100 gとエビクロルヒドリンビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製の商品名 エピコート1004: エポキシ当量1000) 100 gとの混合物にビスフェノールA 75 gを加え、150℃で6時間反応させ、未反応のフェノール性水酸基が消滅したことを確認後、キシロール125 g、メチルエチルケトン125 gを加え、冷却して生成物Yを得た。次いで、生成物Yを80℃に加熱後、トリレンジイソシアネート20 gを1時間にわたって滴下しつつ反応させた。滴下終了後、さらに、3時間にわたり80℃で保温しながら反応させ、エポキシ当量が2500のウレタン変成エポキシ樹脂を得た。反応の終点は赤外分光光度計によりイソシアネート基の吸収(

【数2】

2270 cm<sup>-1</sup>

) が消滅する点とした。次いで、ジエタノールアミン9.0 gを添加し80℃で2時間反応させ、基体樹脂A2を得た。

【0053】〔硬化剤〕

① 6官能イソシアネート(硬化剤B1)

温度計、攪拌器および滴下ロート付還流冷却器を付属した反応容器にイソホロンジイソシアネート222部とメチルイソブチルケトン34部を秤取し、均一に溶解した後、メチルエチルケトンオキシム87部を前記滴下ロートから、70℃に保持した攪拌状態のイソシアネート溶液中に2時間要して滴下した。その後、ソルビトル30.4部を加えて120℃に昇温し、120℃で反応させた。その後、この反応物のIR測定をし、

【数3】

2250~2270 cm<sup>-1</sup>

のイソシアネート基による吸収がないことを確認し、ブチルセロソルブ50.4部を加え、硬化剤B1を得た。この硬化剤B1の有効成分は80%であった。

【0054】② 4官能イソシアネート(硬化剤B2)

温度計、攪拌器および滴下ロート付還流冷却器を付属してある反応容器にイソホロンジイソシアネート222部とメチルイソブチルケトン34部を秤取し、均一に溶解した後、メチルエチルケトンオキシム87部を前記滴下ロートから、70℃に保持した攪拌状態のイソシアネート溶液中に2時間要して滴下した。その後、ペンタエリスリトール34部を加えて120℃に昇温し、120℃で反応させた。その後、この反応物のIR測定をし、

【数4】

2250~2270  $\text{cm}^{-1}$

のイソシアネート基による吸収がないことを確認し、ブチルセロソルブ52部を加え、硬化剤B2を得た。この硬化剤B2の有効成分は80%であった。

【0055】③ 3官能イソシアネート(硬化剤B3)

温度計、攪拌器および滴下ロート付還流冷却器を付属してある反応容器にデュラネートTPA-100(HMDIのイソシアヌル環タイプ;旭化成(株)製)550部とメチルイソブチルケトン34部を秤取し、均一に溶解した後、メチルエチルケトンオキシム270部を前記滴下ロートから、70℃に保持した攪拌状態のイソシアネート溶液中に2時間を要して滴下した。その後、この反応物のIR測定をし、

【数5】

2250~2270  $\text{cm}^{-1}$

のイソシアネート基による吸収がないことを確認し、ブチルセロソルブ47部を加え、硬化剤B3を得た。この硬化剤B3の有効成分は90%であった。

【0056】④ 2官能イソシアネート(硬化剤B4)

タケネートB-870N(IPDIのMEKオキシムブロック体;武田薬品工業(株)製)を硬化剤B4として用いた。

⑤ ヘキサメチレンジイソシアネート系6官能イソシア \*

鉄錆共存下(\*注)5%NaCl浸漬・50℃(18時間)

↓  
95%RH湿潤・50℃(3時間)

↓  
乾燥・60℃(3時間)

(\*注)鉄錆の供給方法;塩水1l当り1.0  $\text{cm}^2$ の面積の冷延鋼板を浸漬した。

なお、評価基準は以下の通りである。

◎ : 赤錆発生なし

○ : 赤錆面積率10%未満

○- : 赤錆面積率10%以上、20%未満

△ : 赤錆面積率20%以上、50%未満

× : 赤錆面積率50%以上

【0059】(c) 塗料密着性

試験片をアルカリ脱脂した後、日本ペイント(株)U-600で電着塗装(膜厚25  $\mu\text{m}$ )を行い、次いで関西ペイント(株)製ルーガベークB-531で上塗り塗装(膜厚35  $\mu\text{m}$ )を行った。これらの試験を40℃のイ※50

\* ネット(硬化剤B5)

ヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能イソシアネート化合物であるデュラネートMF-B80M(HMDI系の6官能イソシアネートのオキシムブロック体;旭化成工業(株)製)を硬化剤B5として用いた。

【0057】なお、各特性の評価方法は以下の通りである。

(a) 耐食性試験(耐穴あき性)

無塗装の試験片のエッジ部と裏面をテープシールした後、試験片の下半面にクロスカットを入れ、下記の複合腐食試験サイクルの腐食促進試験を施し、200サイクル後の腐食の進行程度で評価した。

5%NaCl噴霧・35℃(4時間)

↓

乾燥・60℃(2時間)

↓

95%RH湿潤・50℃(4時間)

なお、評価基準は以下の通りである。

◎ : 赤錆発生なし

20 ○+ : 赤錆面積率5%未満

○ : 赤錆面積率5%以上、10%未満

○- : 赤錆面積率10%以上、20%未満

△ : 赤錆面積率20%以上、50%未満

× : 赤錆面積率50%以上

【0058】(b) 耐もらい錆性

無塗装の試験片のエッジ部と裏面をテープシールした後、下記の鉄錆共存下の複合腐食試験サイクルによる促進腐食試験を行い、実施例No. 1~69については7サイクル後の錆発生程度を、また、実施例No. 70~124については15サイクル後の錆発生程度を、それぞれ評価した。

※オン交換水中に240時間浸漬した。次いで試験片を取り出し、24時間室温で放置した後、塗膜に2mm間隔の基盤目を100個刻み、接着テープを粘着・剥離して、塗膜の剥離率で評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 剥離なし

○ : 剥離率3%未満

△ : 剥離率3%以上、10%未満

× : 剥離率10%以上

【0060】(e) 電着塗装性

試験片を耐食性試験と同様に脱脂した後、日本ペイント(株)製の電着塗料パワートップU-600で電着塗装(膜厚20  $\mu\text{m}$ )を行い、次いで165℃で25分間焼

付けた。電着塗装性は、塗装外観の目視検査により、次の基準で評価した。

◎：平滑で均一な外観

○：極くわずかな肌荒れがあるが、良好な外観

△：肌荒れが大きいもの、若しくはクレーターがあるもの

×：多数のクレーターがあるか、または電着不能なもの

【0061】(d) 溶接性

CF型電極、加圧力200kgf、通電時間10サイクル/50Hz、溶接電流10kAで連続打点性の試験を行い、連続打点数で評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎：2000点以上

○：1000点以上、2000点未満

表 1

No.	め っ き 鋼 板
1	電気 Zn-12% Ni 合金めっき鋼板 (めっき付着量30g/m <sup>2</sup> )
2	電気 Zn-15% Fe 合金めっき鋼板 (めっき付着量40g/m <sup>2</sup> )
3	電気亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量40g/m <sup>2</sup> )
4	熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量90g/m <sup>2</sup> )
5	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量60g/m <sup>2</sup> )
6	2層合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量30g/m <sup>2</sup> )
7	熔融 Zn-5% Al-0.5% Mo 合金めっき鋼板 (めっき付着量90g/m <sup>2</sup> )
8	電気 Zn-60% Mn 合金めっき鋼板 (めっき付着量30g/m <sup>2</sup> )
9	電気 Zn-12% Cr-2% Ni 合金めっき鋼板 (めっき付着量30g/m <sup>2</sup> )
10	電気 Zn-12% Cr 合金めっき鋼板 (めっき付着量20g/m <sup>2</sup> )

【0064】

※ ※【表2】

\* ×：1000点未満

【0062】(e) 電着塗装性

試験片を耐食性試験と同様に脱脂した後、日本ペイント(株)製の電着塗料パワートップU-600で電着塗装(膜厚20μm)を行い、次いで165℃で25分間焼き付けた。電着塗装性は、塗装外観の目視検査により、次の基準で評価した。

◎：平滑で均一な外観

○：極くわずかな肌荒れがあるが、良好な外観

△：肌荒れが大きいもの、若しくはクレーターがあるもの

×：多数のクレーターがあるか、または電着不能なもの

【0063】

【表1】

表 2

No.	基体樹脂		硬化剤		触媒		区 分
	種類 #1	配合量 #3	種類 #2	配合量 #3	種 類	配合量 #3	
1	A1	100	B1	5	ジブチル錫ジラウレート	0.2	本発明例
2	A1	100	B1	25	ジブチル錫ジラウレート	1.0	本発明例
3	A1	100	B2	25	—	—	本発明例
4	A1	100	B2	50	ジブチル錫ジラウレート	2.0	本発明例
5	A1	100	B3	50	ジブチル錫ジラウレート	3.0	本発明例
6	A1	100	B3	80	ジブチル錫ジラウレート	4.0	本発明例
7	A1	100	B2	25	ナフテン酸コバルト	1.0	本発明例
8	A2	100	B1	10	ナフテン酸コバルト	2.0	本発明例
9	A2	100	B2	50	塩化第一スズ	1.0	本発明例
10	A2	100	B3	25	N-エチルモルホリン	2.0	本発明例
11	A2	100	—	—	—	—	比較例
12	A1	100	B1	100	ジブチル錫ジラウレート	1.0	比較例
13	A1	100	B4	25	ジブチル錫ジラウレート	1.0	比較例
14	A1	100	B5	5	ジブチル錫ジラウレート	0.2	本発明例
15	A1	100	B5	25	ジブチル錫ジラウレート	1.0	本発明例
16	A1	100	B5	10	ナフテン酸コバルト	2.0	本発明例
17	A1	100	B5	100	ジブチル錫ジラウレート	1.0	比較例

\*1 明細書本文に記載の基体樹脂 A1, A2

\*2 明細書本文に記載の硬化剤 B1~B5

\*3 配合量は固形分での重量部

【0065】

\* \* 【表3】

表 3

No.	名 称
1	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R811 (乾式シリカ;疎水性)
2	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R974 (乾式シリカ;疎水性)
3	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R805 (乾式シリカ;疎水性)
4	日本アエロジル(株)製 AEROSIL R202 (乾式シリカ;疎水性)
5	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 200 (乾式シリカ;親水性)
6	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 380 (乾式シリカ;親水性)
7	日産化学工業(株)製 ETC-ST (オルガノシリカゾル;疎水性)
8	徳山曹達(株)製 ファインシール T-32 (S) (湿式シリカ・沈降法;親水性)
9	富士デヴィソン化学(株)製 サイロイド 244 (湿式シリカ・ゲル法;親水性)
10	富士デヴィソン化学(株)製 SHIELDDEX (カルシウム交換シリカ;親水性)

【0066】

\* \* 【表4】

No.	名 称
1	菊地色素工業(株)製 クロム酸バリウム
2	菊地色素工業(株)製 クロム酸ストロンチウム
3	菊地色素工業(株)製 クロム酸カルシウム
4	菊地色素工業(株)製 クロム酸亜鉛 (ZTO)
5	菊地色素工業(株)製 クロム酸亜鉛カリウム (ZPC)

【0067】

\* \* 【表5】

表 5

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜						品 質 性 能					
			種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有 機 樹 脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩	皮 膜 付 着 量 (μm)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
1	発	1	塗布型	50	1	1	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	◎	◎	◎	◎
2	〃	〃	〃	〃	2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
3	〃	〃	〃	〃	3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
4	〃	〃	〃	〃	4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
5	〃	〃	〃	〃	5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○	◎	◎	◎
6	〃	〃	〃	〃	6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○	◎	◎	◎
7	〃	〃	〃	〃	7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
8	〃	〃	〃	〃	8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
9	〃	〃	〃	〃	9	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
10	〃	〃	〃	〃	10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○	◎	◎	◎
11	比	〃	〃	〃	11	〃	〃	〃	〃	〃	〃	×	×	×	◎	◎
12	〃	〃	〃	〃	12	〃	〃	〃	〃	〃	〃	△	△	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験7サイクル後の評価

【0068】

\* \* 【表6】



表 6

25

26

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜						品 質 性 能					
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩	皮 膜 付 着 量 (g/m)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
	#1	#2		#3	#4	#5	#6	#7	#8							
13	比	1	塗布型	50	13	1	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	×	◎	◎	◎
14	発	11	11	11	14	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
15	11	11	11	11	15	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
16	11	11	11	11	16	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
17	比	11	11	11	17	11	11	11	11	11	11	△	△	◎	◎	◎
18	発	2	11	11	1	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
19	11	3	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
20	11	4	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
21	11	5	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
22	11	6	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
23	11	7	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
24	11	8	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性： 耐もらい錆性試験7サイクル後の評価

【0069】

\* \* 【表7】

表 7

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜							品 質 性 能				
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩	皮 膜 付 着 量 (Fm)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
	#1	#2		#3	#4	#5	#6	#7	#8							
25	発	9	塗布型	50	1	1	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	◎	◎	◎	◎
26	11	10	11	11	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
27	11	1	電解型	11	11	11	11	11	11	11	11	○+	○+	◎	◎	◎
28	11	11	反応型	11	11	11	11	11	11	11	11	○+	○+	◎	◎	◎
29	比	11	塗布型	1	11	11	11	11	11	11	11	×	×	◎	◎	◎
30	発	11	11	5	11	11	11	11	11	11	11	○	○	◎	◎	◎
31	11	11	11	10	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
32	11	11	11	100	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
33	11	11	11	200	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
34	比	11	11	300	11	11	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	×	◎
35	発	11	11	50	11	2	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎
36	11	11	11	11	11	3	11	11	11	11	11	◎	◎	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性： 耐もらい錆性試験7サイクル後の評価

【0070】

\* \* 【表8】

表 8

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜						品 質 性 能					
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性ク ロム酸塩	皮 膜 付 着 量 (μm)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
	#1	#2		#3	#4	#5	#6	#7	#8							
37	発	1	塗布型	50	1	4	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	◎	◎	◎	◎
38	〃	〃	〃	〃	〃	5	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
39	〃	〃	〃	〃	〃	6	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
40	〃	〃	〃	〃	〃	7	〃	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
41	〃	〃	〃	〃	〃	8	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
42	〃	〃	〃	〃	〃	9	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
43	〃	〃	〃	〃	〃	10	〃	〃	〃	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
44	〃	〃	〃	〃	〃	1	2	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
45	〃	〃	〃	〃	〃	〃	3	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
46	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
47	〃	〃	〃	〃	〃	〃	5	〃	〃	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験7サイクル後の評価

【0071】

\* \* 【表9】

表 9

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜						品 質 性 能					
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性ク ロム酸塩	皮 膜 付 着 量 (μm)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
	#1	#2		#3	#4	#5	#6	#7	#8							
48	発	1	塗布型	50	1	1	1	90/10	5/5	0.8	110	○+	○	◎	◎	◎
49	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	40/60	30/30	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
50	比	〃	〃	〃	〃	〃	〃	95/5	2.5/2.5	〃	〃	△	×	◎	◎	◎
51	比	〃	〃	〃	〃	〃	〃	30/70	35/35	〃	〃	◎	◎	×	◎	◎
52	発	〃	〃	〃	〃	〃	〃	60/40	40/0	〃	〃	○	○-	◎	◎	◎
53	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	35/5	〃	〃	◎	○	◎	◎	◎
54	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	30/10	〃	〃	◎	○+	◎	◎	◎
55	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10/30	〃	〃	◎	◎	◎	◎	◎
56	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1/39	〃	〃	○	◎	◎	◎	◎
57	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0/40	〃	〃	○-	◎	◎	◎	◎
58	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	20/20	0.2	〃	○+	○	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験7サイクル後の評価

【0072】

※ ※ 【表10】

表 10

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹脂皮膜							品質性能				
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩	皮膜 付着量 (μm)	焼付 温度 (℃)	耐 穴 あき 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
#1	#2			#3	#4	#5	#6	#7	#8							
59	発	1	塗布型	50	1	1	1	60/40	20/20	0.3	110	◎	○+	◎	◎	◎
60	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.5	"	◎	◎	◎	◎	◎
61	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	"	◎	◎	◎	○	◎
62	比	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	"	×	×	◎	◎	◎
63	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.5	"	◎	◎	◎	×	◎
64	発	"	"	"	"	"	"	"	"	0.8	80	○+	○+	◎	◎	◎
65	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100	◎	◎	◎	◎	◎
66	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	200	◎	◎	◎	◎	◎
67	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	250	○+	○+	◎	◎	◎
68	比	"	"	"	"	"	"	"	"	"	40	×	×	◎	◎	◎
69	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	300	△	×	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験7サイクル後の評価

【0073】

\* \* 【表11】

表 11

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹脂皮膜							品質性能				
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩	皮膜 付着量 (μm)	焼付 温度 (℃)	耐 穴 あき 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
#1	#2			#3	#4	#5	#6	#7	#8							
70	発	1	塗布型	50	1	1	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	○+	◎	◎	◎
71	"	"	"	"	2	"	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎
72	"	"	"	"	8	"	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎

(注1) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験15サイクル後の評価

(注2) No.70とNo.1、No.71とNo.2、およびNo.72とNo.8はそれぞれ同じ皮膜組成であるが、耐もらい錆性の評価方法に関して、No.1、2、8では耐もらい錆性試験7サイクル後で評価したのに対し、No.70~72では耐もらい錆性試験15サイクル後で評価した。

【0074】

\* \* 【表12】

表 12

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜							品 質 性 能				
			種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> ) #3	有 機 樹 脂 #4	シ リ カ #5	難溶性 クロム 酸塩 #6	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩) #7	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩 #8	皮 膜 付 着 量 (μm) #9	焼 付 温 度 (℃) #10	耐 穴 あ き 性 #11	耐 も ら い 錆 性 #12	塗 料 密 着 性 #13	溶 接 性 #14	電 着 塗 装 性 #15
73	発	2	塗布型	50	14	1	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	◎	◎	◎	◎
74	"	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
75	"	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
76	"	5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
77	"	6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
78	"	7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
79	"	8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
80	"	9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
81	"	10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
82	"	1	電解型	"	"	"	"	"	"	"	"	○+	○+	◎	◎	◎
83	"	"	反応型	"	"	"	"	"	"	"	"	○+	○+	◎	◎	◎
84	比	"	塗布型	1	"	"	"	"	"	"	"	×	×	◎	◎	◎
85	発	"	"	5	"	"	"	"	"	"	"	○	○	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験15サイクル後の評価

【0075】

\* \* 【表13】

表 13

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜							品 質 性 能				
			種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> ) #3	有 機 樹 脂 #4	シ リ カ #5	難溶性 クロム 酸塩 #6	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩) #7	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩 #8	皮 膜 付 着 量 (μm) #9	焼 付 温 度 (℃) #10	耐 穴 あ き 性 #11	耐 も ら い 錆 性 #12	塗 料 密 着 性 #13	溶 接 性 #14	電 着 塗 装 性 #15
86	発	1	塗布型	10	14	1	1	60/40	20/20	0.8	110	◎	◎	◎	◎	◎
87	"	"	"	100	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
88	"	"	"	200	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
89	比	"	"	300	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	×	◎
90	発	"	"	50	"	2	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
91	"	"	"	"	"	3	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
92	"	"	"	"	"	4	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
93	"	"	"	"	"	5	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎
94	"	"	"	"	"	6	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎
95	"	"	"	"	"	7	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
96	"	"	"	"	"	8	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎
97	"	"	"	"	"	9	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎
98	"	"	"	"	"	10	"	"	"	"	"	◎	○+	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性: 耐もらい錆性試験15サイクル後の評価

【0076】

\* \* 【表14】

表 14

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜							品 質 性 能				
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性ク ロム酸塩	皮 膜 付 着 量 (μm)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
	#1	#2		#3	#4	#5	#6	#7	#8							
99	発	1	塗布型	50	14	1	2	60/40	20/20	0.8	110	◎	◎	◎	◎	◎
100	"	"	"	"	"	"	3	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
101	"	"	"	"	"	"	4	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
102	"	"	"	"	"	"	5	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
103	"	"	"	"	"	"	1	90/10	5/5	"	"	○+	○	◎	◎	◎
104	"	"	"	"	"	"	"	40/60	30/30	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
105	比	"	"	"	"	"	"	95/5	2.5/2.5	"	"	△	×	◎	◎	◎
106	"	"	"	"	"	"	"	30/70	35/35	"	"	◎	◎	×	◎	◎
107	発	"	"	"	"	"	"	60/40	40/0	"	"	○	○-	◎	◎	◎
108	"	"	"	"	"	"	"	"	35/5	"	"	◎	○	◎	◎	◎
109	"	"	"	"	"	"	"	"	30/10	"	"	◎	○+	◎	◎	◎
110	"	"	"	"	"	"	"	"	10/30	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
111	"	"	"	"	"	"	"	"	1/39	"	"	○	◎	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性： 耐もらい錆性試験15サイクル後の評価

【0077】

\* \* 【表15】

表 15

No.	区 分	原 板	クロメート皮膜		樹 脂 皮 膜							品 質 性 能				
			種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	有機 樹脂	シリ カ	難溶性 クロム 酸塩	有機樹脂/ (シリカ+ 難溶性ク ロム酸塩)	シリカ/ 難溶性 クロム 酸塩	皮 膜 付 着 量 (μm)	焼 付 温 度 (℃)	耐 穴 あ き 性	耐 も ら い 錆 性	塗 料 密 着 性	溶 接 性	電 着 塗 装 性
112	発	1	塗布型	50	14	1	1	60/40	0/40	0.8	110	○-	◎	◎	◎	◎
113	"	"	"	"	"	"	"	"	20/20	0.2	"	○+	○	◎	◎	◎
114	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.3	"	◎	○+	◎	◎	◎
115	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.5	"	◎	◎	◎	◎	◎
116	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	"	◎	◎	◎	○	◎
117	比	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	"	×	×	◎	◎	◎
118	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.5	"	◎	◎	◎	×	◎
119	発	"	"	"	"	"	"	"	"	0.8	80	○+	○+	◎	◎	◎
120	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100	◎	◎	◎	◎	◎
121	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	200	◎	◎	◎	◎	◎
122	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	250	○+	○+	◎	◎	◎
123	比	"	"	"	"	"	"	"	"	"	40	×	×	◎	◎	◎
124	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	300	△	×	◎	◎	◎

(注) 耐もらい錆性： 耐もらい錆性試験15サイクル後の評価

【0078】\*1 発：本発明例、比：比較例

\*2 表1に記載のめっき鋼板のNo.

\*3 金属クロム換算のクロメート付着量

\*4 表2に記載の有機樹脂のNo.

\*5 表3に記載のシリカのNo.

\*6 表4に記載の難溶性クロム酸塩のNo.

\*7 不揮発分の重量比

\*8 不揮発分の重量比

【0079】以上の実施例からも明かなように、本発明の有機複合被覆鋼板は優れた耐もらい錆性を示す。また、特に硬化剤として1分子中に少なくとも4個、好ましくは6個以上のイソシアネート基を有する多官能ポリ

※50

35

イソシアネートを用いた場合に、より優れた耐もらい錆性を示すこと、さらに、表11の実施例No. 70と表12の実施例No. 73を比較すると、硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物を用いた方が、イソホロンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物を用いるよりも優れた耐もらい錆性が得られることが判る。

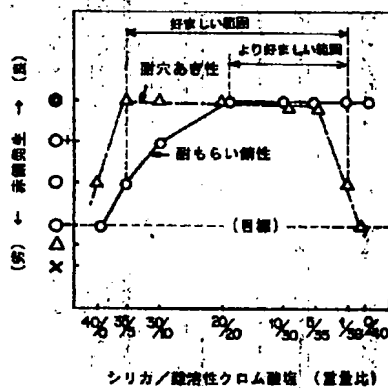
【0080】

【発明の効果】以上述べた本発明の有機複合被覆鋼板は耐もらい錆性、耐穴あき性およびカチオン電着塗装性に優れ、また、塗料密着性及び溶接性にも優れているため、特に自動車車体用の表面処理鋼板として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が規定する特定の基体樹脂と多官能ポリイソシアネート化合物（イソホロンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物）とからなる有機樹

【図1】



## ① 耐もらい錆性の試験方法

：下記試験サイクルの7サイクル後の歩留面積で評価

鉄板共存下、5% NaCl 濃度・50℃ (18時間)

↓

95% RH 濃度・50℃ (3時間)

↓

乾燥・60℃ (3時間)

## ② 耐穴あき性の試験方法

：下記試験サイクルの200サイクル後の歩留面積で評価

5% NaCl 濃度・35℃ (4時間)

↓

乾燥・60℃ (2時間)

↓

95% RH 濃度・50℃ (4時間)

36

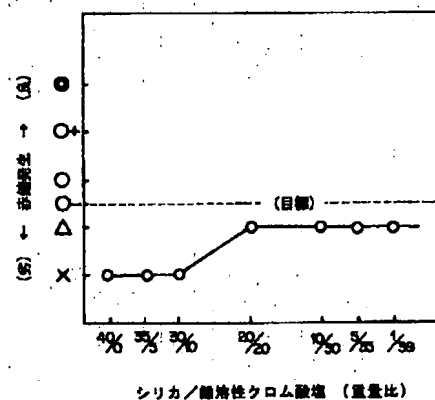
脂中にシリカと難溶性クロム酸塩を比率を変えて添加した場合の、シリカ/難溶性クロム酸塩の重量比と通常の未塗装耐食性および耐もらい錆性（耐もらい錆性試験7サイクル後の評価）との関係を示すグラフ

【図2】硬化剤として従来のジイソシアネート化合物を用いた有機樹脂中にシリカと難溶性クロム酸塩を比率を変えて添加した場合の、シリカ/難溶性クロム酸塩の重量比と耐もらい錆性との関係を示すグラフ

【図3】有機皮膜の膜厚と溶接性との関係を示すグラフ

10 【図4】本発明が規定する特定の基体樹脂とヘキサメチレンジイソシアネート系の6官能ポリイソシアネート化合物とからなる有機樹脂中にシリカと難溶性クロム酸塩を比率を変えて添加した場合の、シリカ/難溶性クロム酸塩の重量比と通常の未塗装耐食性および耐もらい錆性（耐もらい錆性試験15サイクル後の評価）との関係を示すグラフ

【図2】



## 耐もらい錆性の試験方法

：下記試験サイクルの7サイクル後の歩留面積で評価

鉄板共存下、5% NaCl 濃度・50℃ (18時間)

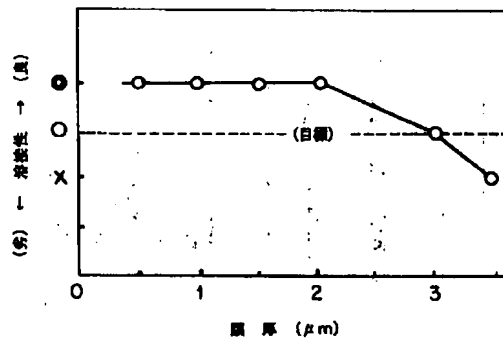
↓

95% RH 濃度・50℃ (3時間)

↓

乾燥・60℃ (3時間)

【図3】



溶接条件 (連続打点性)

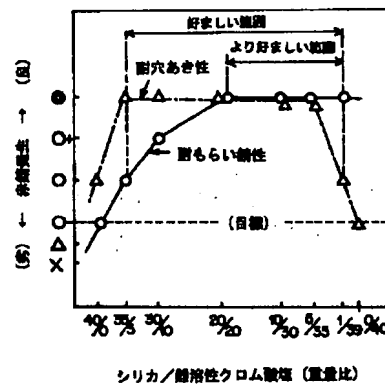
電極: CF型

加圧力: 200 kgf

通電時間: 10サイクル/50Hz

溶接電流: 10 kA

【図4】



① 耐もらい錆性の試験方法

: 下記試験サイクルの15サイクル後の非錆面積で評価

鉄板共存下・5%NaCl浸漬・50℃ (18時間)

↓

95%RH湿潤・50℃ (3時間)

↓

乾燥・60℃ (3時間)

② 耐穴あき性の試験方法

: 下記試験サイクルの200サイクル後の非錆面積で評価

5%NaCl浸漬・35℃ (4時間)

↓

乾燥・60℃ (2時間)

↓

95%RH湿潤・50℃ (4時間)